

CHIMIE ORGANIQUE : TD n°3

A – APPLICATIONS DU COURS

1°) Donnez le bilan et le mécanisme de la réaction d'hydrolyse d'un organomagnésien.

Rép : $R-MgX + H_2O \rightarrow RH + Mg^{2+} + X^-$

2°) Donnez le bilan et le mécanisme de la réaction d'un acide de Brønsted avec un organomagnésien

Rép : $R-MgX + HZ \rightarrow RH + ZMgX$ puis par hydrolyse acide : $H^+ + ZMgX \rightarrow HZ + Mg^{2+} + X^-$

3°) Donnez les produits obtenus par action de l'éthanol sur le bromure de propylmagnésium.

Rép : $Et-OH + Pr-Mg-Br \rightarrow Et-O-MgBr + Pr-H$ puis $Et-O-Mg-Br + H^+ \rightarrow Et-OH + Mg^{2+} + Br^-$

4°) Donnez le bilan et le mécanisme entre un organomagnésien et :

- une cétone. (ou aldéhyde)
- un ester (ou chlorure d'acyle, ou anhydride d'acide)
- du dioxyde de carbone
- un nitrile
- un epoxyde
- du dioxygène

• Sachant que la dernière étape étant une hydrolyse en milieu acide.

Rép : Cf cours

5°) Dans les conditions où toutes réactions avec la vapeur d'eau, le dioxygène et le dioxyde de carbone sont évitées, quel produit parasite peut se former lors de la synthèse du bromure de phénylmagnésium. ($\phi-MgBr$)

Rép : Diphényle : $\phi-\phi$

6°) Quels produits obtient-t-on dans le cas de la réaction entre le benzaldéhyde et le bromure de propylmagnésium :

Rép : 1-phénylbutan-1-ol

B – TRAVAUX DIRIGES n°12

I – DOSAGE DE ZEREVITINOV

La réaction de 15,6g d'iodométhane avec un excès de magnésium donne un volume de 200cm³ d'une solution éthérée limpide. Un prélèvement de 2,00cm³ de cette solution est mis à réagir avec de l'eau en présence d'acide. A 25°C, sous pression de 1,00 bar, un volume de 22,0cm³ de gaz est recueilli.

1°) Quel est le produit A de la réaction de l'iodométhane sur le magnésium ?

2°) Quel est le gaz recueilli ? Interpréter sa formation par un schéma réactionnel.

3°) Calculer la quantité de produit A obtenu et le rendement de sa formation. Quelle hypothèse a dû être faite pour obtenir ces valeurs.

Rép : 1°) H_3C-MgI 2°) CH_4 3°) $\rho=81\%$ si on suppose qu'il y a aucune réaction parasite.

II – RETROSYNTHESE

1°) a) Faites l'analyse rétrosynthétique du 3-méthylbutan-1-ol pour la rupture entre les atomes de carbone 1 et 2.

b) Préciser les synthons et réactifs.

2°) De même avec le hexan-2-ol.

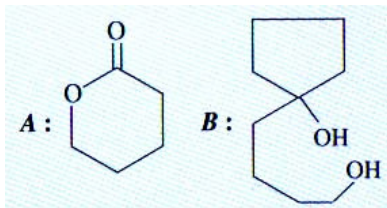
3°) De même avec le 2-phénylpropan-2-ol

Rép : 1°) Bromure d'isopropylmagnésium et méthanal 2°) pentanal et Bromure de méthylmagnésium 3°) 1-phényléthanone et Bromure de méthylmagnésium.

III – ORGANOMAGNESIEN BIFONCTIONNEL

1°) Déterminer le produit de l'action du produit A sur le bromure de propylmagnésium.

2°) Interpréter la formation du produit B par action du réactif : $Br-Mg-(CH_2)_4-Mg-Br$ sur le composé A.



Rép : 1°) 5-propyloctane-1,5-diol 2°) le cycle à 6 se casse et le cycle à 5 se forme grâce au magnésien qui attaque la fonction carbonyle.

C – EXERCICES SUPPLEMENTAIRES

I – ACTION DES DERIVES D'ACIDE

Quel organomagnésien et quel ester permettent la synthèse :

1°) du 3-méthylpentan-3-ol

2°) du 6-méthylundécane-6-ol

Rép : 1°) Bromure d'éthylmagnésium + éthanoate d'alkyle

2°) Bromure de pentylmagnésium + éthanoate d'alkyle

II – ACTION SUR LE GROUPE CARBONYLE

1°) Quel organomagnésien mixte faut-il faire réagir sur le méthanal pour obtenir, après hydrolyse, le 2,3-diméthylbutan-1-ol ?

2°) Quel organomagnésien mixte faut-il faire réagir sur la propanone pour obtenir, après hydrolyse, le 2-méthylbutan-2-ol ?

Rép : 1°) Bromure de 1,2-diméthylpropylmagnésium

2°) Bromure d'éthylmagnésium

III – ACTION SUR UN DERIVE HALOGENE

1°) Proposer un schéma réactionnel pour interpréter le fait que l'action du magnésium sur le 1,2-dibromoéthane donne un dérivé éthylénique.

2°) En déduire le rôle d'amorceur du dibromoéthane dans la synthèse d'un organomagnésien.

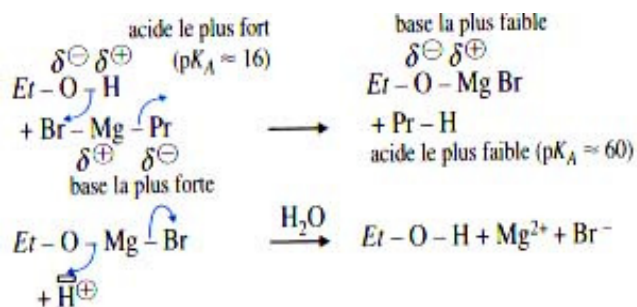
Rép : 1°) Réaction interne entre le côté halogénoalcane et le côté organomagnésien de l'intermédiaire réactionnel

2°) Le dibromoéthane réagit facilement avec le magnésium et par suite de l'élimination de l'éthène gazeux, décape le magnésium en surface et le rend plus réactif vis-à-vis d'un autre réactif halogéné

A-1) cf cours

A-2) cf cours

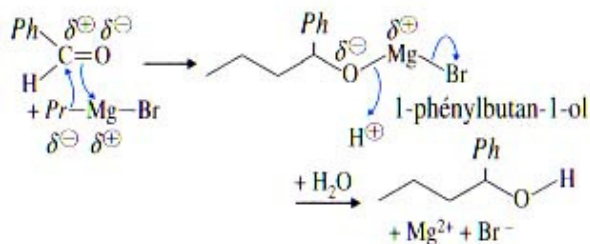
A-3)



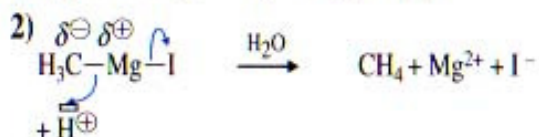
A-4) cf cours

A-5) Réaction de duplication : $\phi-MgX + \phi-X \rightarrow \phi-\phi + MgX_2$

A-6)



B-1)



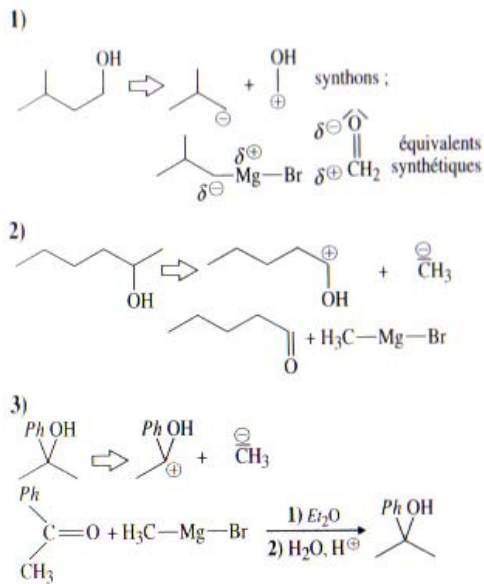
3) $n(CH_4) = 8,88 \cdot 10^{-4}$ mol ;

$n_0(CH_3I) \approx 0,110$ mol ;

rendement $\rho = 100 \frac{n(CH_4)}{n_0(CH_3I)} = 80,8$, soit ≈ 81 %

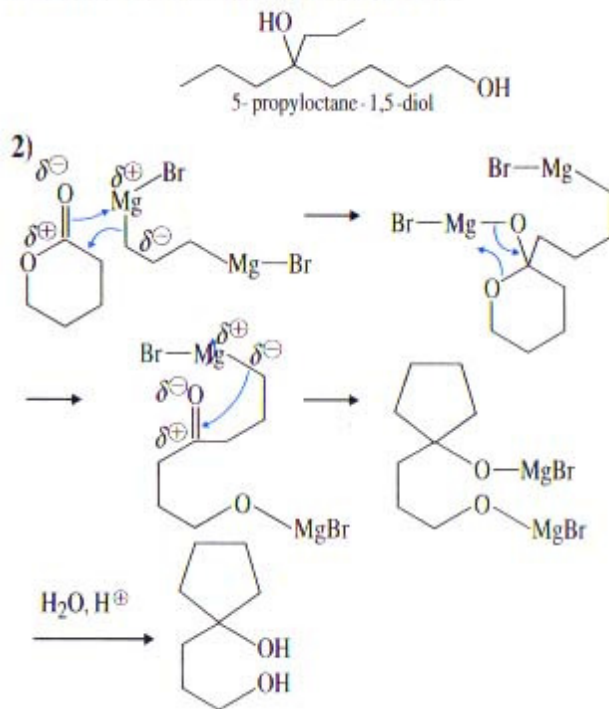
Hypothèse : rendement de l'hydrolyse = 100 %.

B-2)



B-3)

1) Addition de 2 PrMgBr , puis hydrolyse :



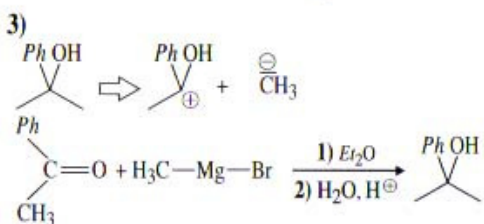
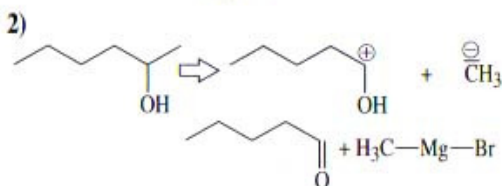
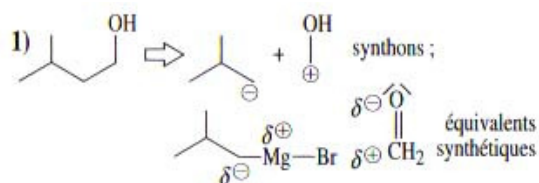
(Sur la config 1 et 3 du 2° il manque un carbone)

C-1)

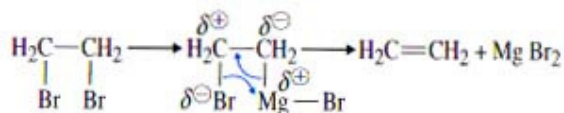
1°) Bromure d'éthylmagnésium + éthanoate d'alkyle
éthanoate d'alkyle

2°) Bromure de pentylmagnésium +

C-2)



C-3)



Le dibromoéthane réagit facilement avec le magnésium et, par suite de l'élimination de l'éthène (gazeux), décape le magnésium en surface et le rend plus réactif vis-à-vis d'un autre dérivé halogéné.